ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

- DIFUZIA : fenomen fizic care constă în pătrunderea moleculelor unei substanțe printre moleculele altei substanțe.
- MIȘCAREA BROWNIANĂ : mișcarea permanentă și dezordonată a unor particule aflate în suspensie într-un fluid.
- AGITAȚIA TEMICĂ : mișcarea spontană, permanentă și dezordonată a moleculelor, mișcare ce se intensifică la creșterea temperaturii.
- **TERMODINAMICA** studiază sistemele termodinamice care scimbă enrgie cu exteriorul sub formă de căldură și de lucru mecanic.

Mărimi caracteristice structurii discrete a substanței

1. masa moleculară = masa unei molecule.

OBS: * $\langle m_0 \rangle$ = kg

* Deoarece masele moleculelor sunt foarte mici, se folosește o altă unitate

  - unitatea atomică de masă „u" : este egală cu a 12-a parte din masa izotopului de carbon 12 (^{12}C)

$$1\ u = 1{,}67\cdot 10^{-27}\ kg$$

2. masa moleculară relativă = este un număr care arată de câte ori masa unei molecule este mai mare decât unitatea atomică de masă.

$$m_r = \frac{m_0}{u}$$

OBS: * $\langle m_r \rangle$ = adimensională

3. cantitatea de substanță = măsura numărului de particule dintr-un sistem fizic.

OBS: * $\langle \nu \rangle$ = mol

* Cantitatea de substanță este o mărime fundamentală în SI, deci și molul este u unitate fundamentală de măsură

  - 1 MOL = cantitatea de substanță a cărei masă exprimataă în grame este egală cu masa moleculară relativă a substanței date

Exemplu: $m_r(H_2O)=18 \Rightarrow$ 1 mol H_2O este o cantitate de apă cu masa de 18 g

4. masa molară = masa unui mol de subsatnță.

$$\mu = \frac{m}{\nu}$$

m – masa sistemului (kg)
ν – cantitatea de substanță (mol)

OBS: * $\langle \mu \rangle = \frac{\langle m \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{kg}{mol}$

Exemplu: $\mu_{H_2O} = 18\ g/mol$

$\mu_{O_2} = 32\ g/mol$

5. volumul molar =volumul unui mol de substanță.

$V_\mu = \frac{V}{\nu}$	$V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V_\mu = \frac{\mu}{\rho}$ (1)

V – volumul sistemului (m^3)
ρ – densitatea substanței (kg/m^3)

OBS: * $\langle V_\mu \rangle = \frac{\langle V \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{m^3}{mol}$

* Pentru lichide și solide V_μ depinde de natura substanței și se calculează cu relația (1)
* Pentru gaze aflate în condiții normale de temperatură (0°C) și presiune (1 atm):

$$V_\mu = 22{,}4\ l/mol = 22{,}4\cdot 10^{-3}\ m^3/mol$$

6. <u>numărul lui Avogadro</u> = numărul de entități elementare (atomi sau molecule) dintr-un mol de substanță.

$$N_A = \frac{N}{\nu}$$

N – numărul de molecule/atomi din sistem
OBS: * numărul lui Avogadro este o constantă fizică:

$$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}$$

7. numărul volumic (concentrația moleculară)

$$n = \frac{N}{V}$$

N – numărul de molecule/atomi din sistem
V – volumul sistemului (m^3)

OBS : * $\langle n \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{nr.molecule}{m^3} = m^{-3}$
* numărul lui Loschmidt

$$n_0 = \frac{N_A}{V_\mu} = 2{,}7 \cdot 10^{25}\, m^{-3}$$

CONCLUZIE

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_\mu}$$

Noțiuni termodinamice de bază

- SISTEM TERMODINAMIC (ST) = este un sistem fizic **finit**, format dintr-un număr foarte mare de particule microscopice (sistem macroscopic) care pot interacționa între ele.

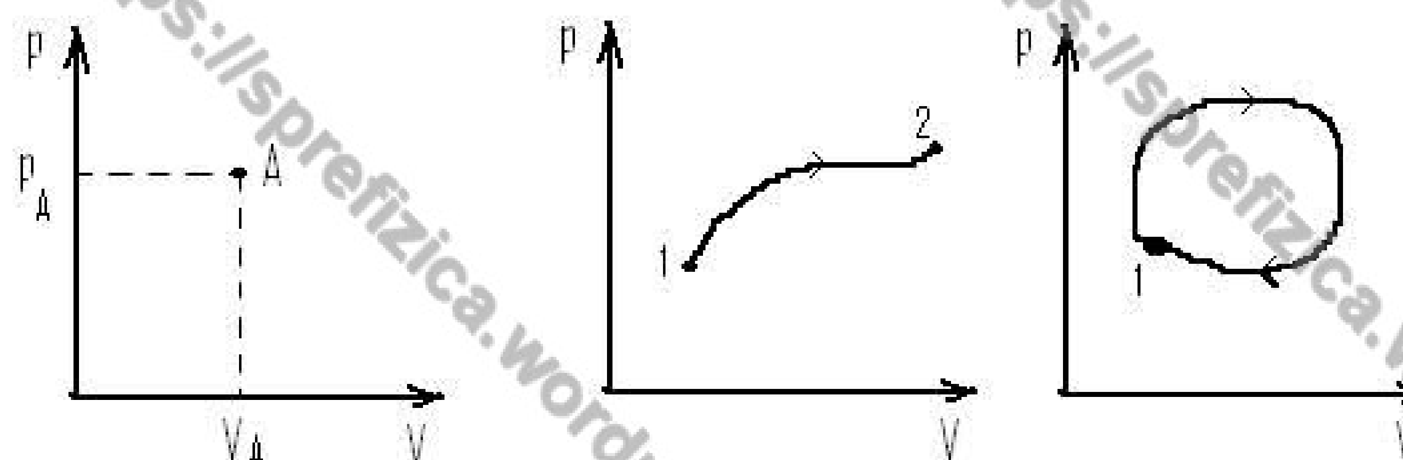
Exemplu: - apa dintr-un pahar, corpul omenesc;
- Universul nu este sistem termodinamic deoarece nu e finit.

- Clasificarea ST:
  - **izolate**: nu schimă nici energie , nici masă cu mediul exterior (ME)
  - **închise**: nu scimbă masă dar schimbă energie cu ME
  - **deschise** : schimbă și energie și masă cu ME
- STAREA ST = totalitatea proprietăților unui sistem termodinamic la un moment dat.
- PARAMETRI DE STARE =mărimile fizice ce descriu starea ST
- Clasificarea parametrilor de stare:
  - **intensivi :** - sunt funcții de punct și pot avea valori diferite în puncte diferite ale sistemului (presiunea, temperatura, densitatea);
  - **extensivi :** - caracterizează doar întregul sistem și nu pot fi definiți într-un punct al ST (masa, volumul, cantitatea de substanță, energia internă) ;
    - sunt aditivi ($m=m_1+m_2+\dots$)
- NUMĂRUL GRADELOR DE LIBERTATE A UNUI ST =numărul parametrilor de stare necesari și suficienți pentru cunoașterea stării ST ; acești parametri se numesc **independenți** iar ceilalți, **dependenți**.
- Clasificarea stărilor ST:
  - **stare staționară**: parametrii de stare sunt constanți în timp
  - **stare nestaționară** :în caz contrar.

Sau

  - **stare de echilibru:** dacă sistemul se aflǎ într-o stare staționară în condiții de izolare de mediul extern
  - **stare de neechilibru:** în caz contrar .

OBS:
1. O stare a unui ST se reprezintă grafic printr-un punct într-o diagramă cu axele de coordonate – doi parametri de stare



2. **Starea de echilibru pentru gaze** este descrisă complet de valorilor: presiunea *p*, volumul *V* şi temperatura *T*. Nu toţi parametrii de stare care descriu diferite proprietăţi ale unui sistem termodinamic au valori independente. Prin folosirea unor relaţii cunoscute, se poate exprima un parametru de stare în funcţie de alţi parametri independenţi. Expresia matematică care descrie relaţia între parametri de stare printr-o funcţie de forma $p = f(V, t)$ se numeşte *ecuaţia termică de stare a gazului*.

- PROCES TERMODINAMIC (TRANSFORMARE DE STARE) :trecerea unui ST dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru.
  - Clasificarea proceselor termodinamice:
    - ✓ După natura stărilor intermediare
    - **procese cvasistatice**: procesele care se desfăşoară foarte lent şi în care stările intermediare pot fi considerate stări de echilibru
    - **procese necvasistatice**: procesele care nu sunt cvasistatice (nu se poate reprezenta grafic)
    - ✓ După posibilitatea desfăşurării în ambele sensuri
    - **procese reversibile**: procesul care se desfăşoară în ambele sensuri prin aceleşi stări intermediare (nu există în natură)
    - **procese ireversibile**: procesul care nu este reversibil
    - ✓ După coincidenţa stării iniţiale şi finale
    - **procese ciclice**: procesul în care starea iniţială (SI) coincide cu starea finală (SF)
    - **procese neciclice**: procesele care nu sunt ciclice

Exemple de procese termodinamice:

Procesele termodinamice care pot apărea în cazul gazelor, considerând *m* =const., sunt:

- **Proces izoterm**, dacă pe tot parcursul desfăşurării procesului, cantitatea de substanţă şi temperatura rămân constantă (*T*=const.);
- **Proces izocor**, dacă pe tot parcursul desfăşurării procesului, cantitatea de substanţă şi volumul rămân constant (*V*=const.);
- **Proces izobar**, dacă pe tot parcursul desfăşurării procesului, cantitatea de substanţă şi presiunea rămân constantă(*p*=const.);
- **Proces adiabatic**, dacă pe tot parcursul desfăşurării procesului cantitatea de substanţă este constantă şi procesul se desfăşoară fără schimb de căldură cu exteriorul (*Q*=0).
- **Proces liniar, dacă** pe tot parcursul desfăşurării procesului cantitatea de substanţă este constantă şi raportul p/V este constant.
- **Proces politrop dacă** pe tot parcursul desfăşurării procesului cantitatea de substanţă şi căldura molară sunt constante. (procesle de mai sus sunt politrope, vezi tabel)

Echilibru termic. Temperatura

- POSTULATUL ECHILIBRULUI TERMODINAMIC

Un ST izolat evoluează spontan şi ireversibil spre o stare de echilibru pe care nu o mai părăseşte de la sine.

Contactul între un sistem termodinamic şi un alt sistem din mediul exterior lui se realizează atunci când sistemul dat nu mai e izolat de mediul exterior, având loc interacţiuni cu calălalt sistem.

Contactul dintre cele două sisteme poate fi:

- ***Contact mecanic,*** atunci când schimbul de energie dintre sisteme se face prin lucrul mecanic realizat de forţele efectuate de unl dintre sisteme asupra celuilalt;
- ***Contact termic,*** atunci când schibul de energie dintre sisteme se face exclusiv prin căldură;
- ***Contact prin schimb de substanţă*** între cele două sisteme.

Starea de încălzire a uni sistem termodinamic format din molecule depinde de mişcarea dezordonată de agitaţie a moleculelor sale (existenţa acestei stări poate fi pusă în evidenţă cu ajutorul simţurilor umane, dar nu pote fi măsurată şi cuantificată de acesta).

Echilibrul termic. Realizând un *contact termic* între două corpuri (unul cald şi altul rece), fără schimb de energie prin efectuare de lucru mecanic sau schimb de substanţă între ele, acestea ajung spontan şi ireversibil, după un interval de timp, conform postulatului fundamental al termodinamicii, să aibă aceeaşi stare de încălzire. În această situaţie, corpurile nu mai schimbă între ele energie sub formă de căldură şi se spune că se află **în echilibru termic**.

Principiul zero al termodinamicii

Două sisteme termodinamice, fiecare aflat în echilibru termic cu al treilea, sunt şi ele în echilibru termic. Acest principiu, determinat pe cale experimentală, se numeşte şi *principiul tranzitivităţii echilibrului termic.*

Temperatura empirică. Unei anumite stări de încălzire a unui sistem termodinamic i se pune în corespondenţă un parametru numit ***temperatura empirică*** a sistemului. Pentru un sistem dat, temperatura este un parametru termodinamic *intern* de tip *intensv*, având valori egale pentru stările de echilibru termodinamic care sunt între ele în echilibru termic şi valori diferite pentru stările de echilibru termodinamic care nu sunt în relaţie de echilibru termic.

Scări de temperatură. Temperatura empirică este cuantificată printr-o mărime unitară numită *grad* şi prin definirea convenţională în grade a unor scări de temperatură. Măsurarea temperaturii, conform unei scări definite, se realizează cu anumite dispozitive denumite *termometre*.

- **Scara Celsius** cuantificată în grade Celsius (ºC) este o scară centigradă convenţională şi are ca temperaturi de referinţă, prin convenţie, valoarea 0ºC, corespunzător situaţiei când gheaţa pură se topeşte la presiune normală, şi 100ºC, corespunzător situaţiei când apa pură fierbe la presiune nomală.
- **Scara Kelvin,** adoptată în S.I., are fixat punctul zero al scalei la temperatura -273,15ºC. Temperatura absolută, egală cu zero (T_o=0K), corespunde stării materiei în care ar înceta mişcarea de agitaţie, termică a moleculelor. Unitatea de temperatură adică Kelvin-ul, are aceeaşi mărime ca şi gradul de pe scara Celsius: 1K=1ºC
  T(K)=t(°C)+273,15
- **Scara Fahrenheit** fixează aceleaşi stări de referinţă ca şi scara Celsius, dar le atribuie alte valori: 32ºF, corespunzător situaţiei când gheaţa pură se topeşte la presiune normală, şi 212ºF, corespunzător situaţiei când apa pură fierbe la presiune nomală. tºF=32+1,8t(ºC)

Tipuri de termometre

- ***Termometrul clasic cu coloană de lichid*** este realizat dintr-un corp termometric în care se află mercur, toluen sau alcool, continuat de un tub capilar gradat după o scară de temperatură. Lungimea coloanei de lichid creşte linear cu temperatura prin fenomenul de dilatare a lichidului. Notând cu l_o lugimea coloanei de lichid la 0ºC şi cu α coeficientul de dilatare a lichidului, lungimea l a coloanei de lichid la temperatura t se calculează cu formula: $l = l_0(1+\alpha\cdot t)$.
- ***Termometrul metalic*** utilizează o lamă bimetalică formată formată din două lame având aceeaşi formă geometrică, solidare între ele şi confecţionate din două metale diferite şi care se dilată diferit la încălzire. Acesta produce curbarea lamei în funcţie de temperatura la care se află dispozitivul, tradusă in mişcarea unui ac indicator în faţa unei scale gradate.
- ***Termometrul cu termocuplu*** utilizează variaţia tensiunii electrice, care apare între sudurile a două metale diferite, când una dintre suduri este la o temperatură mai ridicată decât cealaltă. Acestă tensiune este măsurată de un milivoltmetru, etalonat prin corespondenţă într-o scară de temperatură.
- ***Termometrul realizat cu dispozitive electronice*** utilizează sonde cu structuri semiconductoare care-şi modifică rezistenţa electrcă la încălzire. Variaţia intensităţii curentului care trece prin acestea este măsurat de un miliampermetru care are scara gradată în unităţi de temperatură.

Mărimi energetice specifice sistemelor termodinamice

Energia internă a unui sistem termodinamic *U* este o mărime fizică scalară de stare a unui sistem termodinamic. Particulele constituente ale unei substanţe se află într-o continuă mişcare de agitaţie termică. La un moment dat, fiecare particulă posedă o energie cinetică dată de natura particulei şi de conjunctura în care se află cu particulele vecine.
Căldura *Q* este o mărime fizică scalară *de proces* care măsoară transferul de energie prin contact termic între sistemele termodinamice în procesele care au loc între acestea. Căldura se măsoară, în S.I., în jouli (J), ca şi energia. *Caloria* este unitatea de măsură tolerată în tehnică: 1 cal = 4,18 J (echivalentul caloriei în jouli).

Presiunea p este mărimea fizică scalară numeric egală cu raportul dintre mărimea forței F, care apasă perpendicular pe o suprafață plană, și aria S a acestei suprafețe: $p = \frac{F}{S}$.

OBS:

1. $[p]_{SI} = \frac{N}{m^2} = Pa$ (Pascal)

2. 1 atmosfera normală = 1 atm ≈ 10^5 Pa

3. principiul hidrostaticii: diferența de presiune dintre două puncte din interiorul unui fluid aflat în echilibru, este egală cu produsul dintre densitatea fluidului ρ, acceleratia gravitationala g și diferența de nivel între cele două puncte Δh.

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \rho \cdot g \cdot \Delta h, \quad \text{unde } p_1 < p_2$$